```
ANSWER 1 OF 1 WPINDEX COPYRIGHT 2003 THOMSON DERWENT on STN
        1986-223210 [34]
                               WPINDEX
 AN
 DNN
       N1986-166466
                               DNC C1986-096445
       Electrographic toner - contg. negatively charged iron complex of
 TI
        hydroxyphenyl azo naphthol deriv., resin binder and colourant.
 DC
       A89 E12 E24 G08 P84 S06
        (HODO) HODOGAYA CHEM IND CO LTD
 PA
 CYC
                        A 19860715 (198634)*
B 19921130 (199252)
                                                            9p
≯PI
       JP 61155464
       JP 04075263
                                                           20p
                                                                   C09B045-12
 ADT
       JP 61155464 A JP 1984-274470 19841228; JP 04075263 B JP 1984-274470
       19841228
 FDT
       JP 04075263 B Based on JP 61155464
 PRAI JP 1984-274470
                            19841228
       ICM C09B045-12
ICS G03G009-08; G03G009-083
 IC
 AB
       JP 61155464 A UPAB: 19930922
       Toner comprises essentially (A) resin binder, (B) colorant and (C) metal complex of formula (I) X1 and X2 are each H, lower alkyl, lower alkoxy,
       -NO2 or halogen, m and m' are each integer of 1-3, R1 and R3 are each
       1-18C alkyl, alkenyl, sulpho-amide, mesyl, sulphonic SO3H, carboxy ester gp. -OH, 1-18C alkoxy, acetylamino, benzoylamino or halogen, n and n' are each integer of 1-3, R2 and R4 are each H or -NO2 and A (+) is J(+),
       Na(+), K(+) or ammonium ion.
       The binder resin is pref. polystyrene, polyvinyl toluene, styrene/substd. styrene copolymer, styrene/(meth)acrylate ester copolymer,
       styrene/acrylonitrile copolymer, poly-vinyl chloride, epoxy resin,
       modified rosin or phenol resin.
             USE/ADVANTAGE - The metal complex is charged negatively and has high
       compatibility with the binder resin to be distributed uniformly into the
       resin. The electrographic toner provides clear images free from fogging.
       0/0
 FS
       CPI EPI GMPI
 FA
       AB
 MC
       CPI: A12-L05C2; E21-B04; G06-G05
       EPI: S06-A04C1
```

٠١,

19 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑩公開特許公報(A)

昭61 - 155464

@Int_CI_4

識別記号

庁内整理番号

④公開 昭和61年(1986)7月15日

C 09 B 45/12 Ğ 03 Ğ

7433-4H 7381-2H

審査請求 未請求 発明の数 2 (全9頁)

金属錯塩化合物および電子写真用トナー 49発明の名称

> 创特 頤 昭59-274470

②出 昭59(1984)12月28日

村 砂発 明

東京都北区神谷三丁目7番6号 保土谷化学工業株式会社

中央研究所東京分室内

砂発 明

東京都北区神谷三丁目7番6号 保土谷化学工業株式会社

中央研究所東京分室内

久 **砂発** 明

東京都北区神谷三丁目7番6号 保土谷化学工業株式会社

中央研究所東京分室内

73発 明 東京都北区神谷三丁目7番6号 保土谷化学工業株式会社

中央研究所東京分室内

保土谷化学工業株式会

東京都港区虎ノ門1丁目4番2号

社

塩化合物かよび電子写真用トナー

(式中、 Xi シよび Xi は水素原子、 低級アル を表わし、 Xiと Xiは 同じであっても異なっていて く、m⇒よびm′は1~3の豊数を表わし、 よびRitt水果原子、Ciala 、スルホンナミド、メシル、スルホン酸、 ボキシエステル、ヒドロキシ、 Civile のアル

セチルアミノ、ペンソイルアミノ着ま ログン原子を表わし、 Riと Raは同じてあっ っていてもよく、 n かよび a' は 1 ~ 3 の 表わし、 Raかよび Raは水素原子せたはニト 表わし、 🕀 は水黒イオン、ナトリウムイ リウムイオン、アンモニウムイオンを表

$$\begin{array}{c|c} (R \iota)_{H} & \bigcirc & (N=N-O) \\ R \iota & O & \downarrow & O \\ C & \downarrow & O \\ C$$

【式中、 Xi シよび Xgは水常原子、低級アルキル基、 低級アルコキシ羔、ニトロ当またはハロゲン原子 を表わし、 Xiと Xiは同じであっても異なっていて

特開昭61-155464(2)

もよく、mかよびm'は1~3の整数を扱わし、RiかよびRiは、水素原子、Ciuls のアルキル、アルケェル、スルホンアミド、メシル、スルホン酸、カルポキシェステル、ヒドロキシ、Civls のアルコキン、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノのアルコキン、アセチルアミノ、ベンゾイルアミとは同じであたはハロゲン原子を扱わし、Ribよび n'は1~3の数を扱わし、A⊕ は水素原子またはニトロを放を扱わし、A⊕ は水素原子またはニトリウムイオン、アンモニウムイオンを扱わす。〕で扱わされる金属領塩化合物を含有するととを特徴とする電子写真用トナー。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、金銭価塩化合物シよび電子写真、新電記品などの新電器像を現象するためのトナーに関する。

電子写真は光導電性物質などにより構成された 光導電体上に潜像を構成し、これを粉束現像剤で 現像し顕像化、さらに熱あるいは溶剤、場合によっては圧力によって紙上に定着する方法が一般的

6 O T & & .

一般に現像粉は合成物脂に染料、顔料などの着色剤を協合した酸粒子粉束である。

現像粉を食に帯電するため、それに混合する染料は着色とともに帯電制御刺としての静電特性が重要な役割を果している。とくに着色剤として従来使用されている染料、類料はほとんど正に帯電するものが多く、食に帯電するとしても帯電性が弱く、正反像が入りまじったり、かよりを生じたりして鮮明な顕像が得られなかった。

本発明者らは、この点に着目して負の特性を有し、とくに使用樹脂との相容性がきわめて良好な金属角塩化合物を開発した。この結果従来使用されていた着色剤の欠点をすべて改良した静電特性のすぐれた現像粉を製造することができた。すなわち、本発明の第1の発明は、次式

(以下余白)

である。とのよりな電子写真の現像剤としては現 像粉 あるいはトナーと呼ばれる 樹脂と着色 剤とか ら成る保粒子粉束とキャリヤーと呼ばれる微小な ガラス玉あるいは鉄粉または各種樹脂表面処理し た鉄粉などの塩合物が使用される。またとの場合。 キャリアーとして極めて象細なフェライトあるい はマグネタイトなどを使用したものが一成分系現 使剤と呼ばれ、前者のものと区別するとともでき る。本発明はこれらの現像剤のトナーと呼ばれる 現像粉に関するものである。光導電体層は正また は当に都営するととがでまるので、オリジナルの 下で重先により正せたは魚の発電を含が得られる。 そこで食の鮮電産値上に正に帯電したポジーポジ 像が生ずる。しかし正の舒電液像上に食に帯電し た現像粉で現像を行りと黒白のトーンが遊れなっ てまりジナルの無面せたわちポジーネガ値が得ら れる。とのように電子写真用の現象粉としては正 に帯電した現像粉と食に帯電した現像粉の二種類 MAA.

本発明はとのうち負に帯電する現象粉に関する

特開昭61-155464(3)

番を扱わし、 A[⊕] は水果イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオンを扱わけ。〕

て表わされる金属領塩化合物であり、 第2 の発明は、上記一般式(1)で表わされる金属領塩化合物を 荷電制御剤および着色剤として含有する電子写真 用現像粉である。

上記金異錯塩化合物は静電的に負に帯電する性質を有し、したがって適当な現像用歯脂と所望の割合で混合して負に帯電する現像粉をきわめて容易にうることができる。

また上記式(1) で示される化合物に類似するトナー用着色剤としての金属錯塩化合物はなに降地な公知化合物と比較して、現像粉用物脂に対する相容性がとくに良好である。したがって現像粉を子のそれぞれに均一に分布する。このことは現像粉の帯性に対し重要な点である。さらに本発明の染料はそれ自身、食膏電量がきわめて大ナーに

が極めて鮮明となり、しかも階類性のある使れた 複写物を得るととができた。

本発明の金黒錐塩化合物は、まず特開昭 5 8 ~ 1 1 1 0 4 9 号公輪の記載に準じ下記式

(式中、 X₁、 X₄、 a、 m シェび A⁽¹⁾ は上配 (1) 式で 定義した過りである。)

で示される金属領塩化合物を容易に合成すること が出来る。

本発明のトナーは前記金属値塩化合物の他に、 結婚物質と潜色物質を含有するが、本発明のトナ ーに好達に使用できる結婚物質としては、ポリス ついては、例えば、毎公昭 4 1 - 2 0 1 5 3、年公昭 4 3 - 1 7 9 5 5 かよび 年公昭 4 3 - 27596 号公稲 帯により 民知であるが、 本発 明の一致式(1)で表わざれる 金馬健塩化 古物を含有するトナーは、これら公報に記載のものに比較して、 帝軍性に かいて 優れてかり、 また 蛮馬原性試験 (エーム ステスト)にかいても 簡性を示すものであり、 電子写真用トナーとして好遇である。

一方発明者らは、すでに類似化合物として金属倒塩化合物を含有する電子写真用トナーを特別的57-141452かよび58-111049号として出願しているが、その発明にくらべ本駅発明のものは鉄鎖化合物であるために先顕の重金属類の離化合物に対し、本発明の化合物はその製造上の安全性からも極めて有利なものである。

更にトナーの主成分のパイダーである名植物脂類に対し、相称性あるいは溶解性が極めて良好となるために、電子写真用トナーの低加剤として使用した場合、トナーの連続複写にかける帯電安定性に使れ、かつ増色力が大きいことから複写画像

チレン、ポリピニルトルエンなどのステレン及びその登換体の単量体、ステレンー登換スチレン共 重合体、ステレンーアクリル酸エステル系の共重合体、ステレンーメタアクリル酸エステル系の共 重合体、ステレンーアクリロニトリル共重合体、ポリ塩化ピニル系、ポリエチレン、 シリコーン物脂、ポリエステル、ポリウレタン、ポリア くド、エボキン物脂、 変性ロジン、フェノール物脂などの単数あるいは混合して用いることができる。

着色物質としては、たとえば C.I.ビクメントイエロー 1 2、 C.I.ソルベントイエロー 1 6、C.I.ディスペーズイエロー 3 3、 C.I.ビクメントレッド 1 2 2、 C.I.ソルベントレッド 1 9、 C.I.ピクメントブラック 1、 C.I.ソルベントブラック 3、 C.I.ソルベントブラック 1、 C.I.ソルベントブラック 3、 C.I.ソルベントブラック 7 できる。また従来の公知の電荷制御の作用をすする 7 色 条件と併用する事によって、公知の電荷制御の長期安定性に欠ける欠点を大幅に改良できることも本発明の特徴の一つである。

特開昭 61-155464(4)

以下、契務例により本発明を辞網に説明するが、 部とは、重量部である。

英趋例1

1 4 4 部の 4 ー クロロー 2 ー アミノフェノールを 2 6 部の 後 塩酸 かよび 水 4 0 0 部と共 に かきませた 後、 氷 市 し 0 ~ 5 °C とし、 至硝酸 ナ ト リ ウム 6.9 部を 加え、 同區 で 2 時間 かきまぜて ジア ゾ 化した。 と の ジアゾ化物を 0 ~ 5 °C で 水 3 0 0 部 に 1 0 部の 水酸 化ナト リ ウム シよび 2 9 3 部の 3 ー ヒドロキ シー 2 ー ナフトー 0 ー アニッシット の 温 合 旅に住入 しカップリング 反応を 行った ほ、の の 検 漁式を 有 するモノア ゾ 化 合物を 単離 した。

$$OH \qquad HO \qquad C - N - O$$

$$OCH_3$$

とのモノアゾ化合物のペーストを120部のエチレングリコールに搭解し、5部の水酸化ナトリウ

版ポールミル中で粉砕して負帯電する敬紹な現像 粉を得た。

奥路例 2 ~ 1 5

実施例 1 に単じ、金属領塩化合物を合成し、次表に示す現像利組成で、実施例 1 と同様の操作によりトナーを得、これらのトナーの面像性 かよび 石製好性についてももわせ 安中にまとめて示した。

ムかよび & 5 部の塩化熟二鉄を加え、 1 1 0 ~ 1 2 0 ℃ で 3 時間かきませ金属化を行ったは、常温まで冷却し、析出した生成物を 0 別し 5 0 ~ 60 ℃ 銀圧乾燥して下配式で示される無褐色数粉束の鉄鉄塩化合物 4 5 部を得た。

と の 鉄 錐 塩 化 合 物 を ジメチル ホルム アミン に 商 解 さ せ る と 馬 褐 色 (最 大 張 収 放 長 450 mm) を 量 し た 。

トナーの製造:

ステレンーアクリル共重合系衡的 1 0 0 部にカー ボンブラック 7 部と前記合成した鉄 錯体 化合物 1. 2 部を加え、よく進合後、加熱静脉させて冷却

特開昭61-155464(6)

			46 1	\$ 4 9	1+-	の骨電符	性(µe/p)
					7 1	Z 15	
突旋列	金 M 28 地 12 12 12 8 W	減線制の観点	છ 🛤	10万枚目	U7 KA	基 技 10万枚目	5) Ni
2	(2) -N-N-O (2) (3) (4) (4) (4) (4) (4) (4) (4) (4) (4) (4	メチレン・n - プチルアクリレート : 2 0間 カー ポンプラック : 1部 左記金 純純雄 化分物: 0 2地 秋のキャリアー : 5 0 0 部	煤色鲜锈	初期と同じ	-210	-208	- 209~~ 2 L0
3	N=N-Ω Cτ N=N-Ω N=N-Ω	上記金銭増進化合物のかわ りに左記会延付近化合物 :0.225	無色鮮明	初期を同じ	- 220	- 215	- 2 03 2 05

Γ				# Q 5				トナーの併電報			
* 10 21	⊕ M S2 M2 (2: 8+ No	# 49 50 40 40	וא פנ	建战	#	定 性	55 All				
		金属等级化合物级键制的组织		10万枚目	M 02	退 战 10 万枚目					
•	NO.	ポリエチレンフックス:50% エチレン一的値ピニル 共立合体:40% 左配金は双弧化合物: 1% マグネタイト :50%	無色鮮勢	<i>ಬಾಸು ೬</i> ಗಾರ	-185	-184	- 1 6 2~- 1 8 5				
5	0,N 0 NO,	乗施門 3 の金銭気度化合物 のかわりに左記金銭荷塩化 合物 : 0.5部	私色鲜明	初期と同じ	-128	- 196	- 185~- 180				

特開昭61-155464(8)

			í	1 12	1+	- の希理	7位(ルッ/タ)
	e as in the first to	現は利の組織		2 4	安定性		
为 用力	∰ 24 33 13 ft 15 10	X 3 A 0 8 M	U) DI	10万枚目	U MA	進 校 10万枚目	分布
6	CH' O'N O' CH' O'N'' O'N''' CT-O'N-N-O'-CT NO' NO' NH'	フェノール出版 :12的 ポリエステル制度 : 9域 C.I.ピグノントブルー15 :0.1形 カーボンブラック : 1.5時 左配金属関連化分物:0.5駅 シリコーン制度 コーナング 泳器・キリヤー :400gg	分除縣色 21 明	初期と同じ	- 21.5	-214	-214~-215
7	CH3 O N-N-N-O CH3 O CH3	上記金は録塩化合物のかわ りに左記金は経塩化合物 : 0.5解	常珠点色 111 明	初期と同じ	-215	-212	- 211~-213

			=	Ø 43	++-0	E(µc/p)	
1				2 45	安定	性	分布
N M PI	金属物组化合物	現 (金剛) の 題 弦	an in	10万枚8	ம ந	建 妖 10 万枚目	
a	H, NO, 2 O, 10 O, 10	スチレンーフタリル共当 合体 :15基 カーボンブラッタ : 1成 C.I.ソルベントブラッタ22 :02基 左記会議段環化合物:01馬 疲労サヤリヤー :300勝	从色酵 明	初期と呼じ	- 221	-214	- 2 L9~- 2 22
,	Н, NO, S N N О С О С Н О ОСН, О ОС	上記会話が塔化会物のかわ りに左記会員が風化会物 : 0.1部	州色町 94	初期と向じ	-182	-181	- 1 80 ~- 1 83

特開昭61-155464(フ)

1		语 CV 性			1+	一の骨質	等性 (ルピ/タ)
1				速级	安 :	E 19	
投資的	And the state of t	拠値割の値図	υπ x01	10万枚目	20 XDI	進 級 10万枚日	↔ 49
10	CT	ステレンーアクリル共選 世体 : 15 脚 カーポンプラック : 1 動 C.I. ソルペットグラック 22 : 0.1動 左紀金属 副諸化合物: 0.2脚 鉄份マイリヤー : 30 0時	机色射明	初期と何じ	-185	-183	-184~*186.
11	ON NO CC ON THE OCC OCC OCC OCC OCC OCC OCC OCC OCC OC	製稿製 6 の会計関係化合物 のかわりに左記会新規項化 合物 : 6.2 部	从色解明	初期と同じ	-175	- 1 72	-111~113

1				は 性 トナーの帯電界性(µe/j			
			w M	38 AR	安	5 43	± 41
共均可	金	別 銀 割 の 組 成		10万世8	\$7 KN	達 校 10万枚日	
12	OCH	ステレンニアクリル共譲合体 :40億 ポリエステル協語 5 師 シリコーンファクス : 4 師 カーボンブファク : 3 孫 C.I.ソルーントプラック3 定配金誘導媒化合物: 0.1 部 鉄砂キャリヤー :800節	混色鲜明 ;	初期を刊じ	-184	-184	- 184~ 185
13	H,NO,S O,LO O,LO	上配金呂発塩化令物のかわ りに 左配金風波塩化合物 :0.1庫	派色野 朝	初期と同じ	-184	-183	-182~184

		第 津 性 >ナーの帯電荷性(με/g)					M (#e/g)
共治門	金 舞 蜡 胡 化 会 物	製造料の組成		A 48	安!	£ 63	59 45 -126129
			107 JOI	10万枚目	υ M	通 级 10万枚自	分布
14		(ステレン - アクリル ・ 共立合体 : 20頭 カーボンプラック : 2部 左記会馬帰場化を物: 0.2動 素型キャリアー :400 額	感色群明	初期と同じ	-129	-197	-126~-129
15	CH. O-N=N-O CH.	上記金属物塩化合物のかわ りに左記金属的塩化合物 : Q2前	孤色异 勞	初期と何じ	- 1 & 3	- 182	· 182~· 183

突 施 例 1 6

会員領性化会物の合成:

実施例 1 で合成したモノアゾ化合物のベーストを 1 5 0 部のエチレングリコールに落無し、ついて優融版 1 0 部かよび張原第二鉄 4 0 部を加え、9 5 ~ 1 0 0 でで 3 時間かきまぜ 領塩化を 行った 使、実施例 1 に単じ 0.1 モルスケールで合成した 下記モノアゾ化合物のベーストを加え、

$$\begin{array}{cccc}
OH & HO & C - N & O \\
O & O & O & O \\
O & O & O & O
\end{array}$$

1 2 部の水像化ナトリウムをよび1 1 部の酢酸ナトリケムを加えて9 5~1 0 0℃で2時間かきませて非対称1:2 型鉄錯塩化合物を生成し、析出した生成物を常復で口別、単簡したクェットケーキは50~60℃減圧乾燥して下記式で示される品色量粉末の鉄錯塩化合物95 部を特た。

$$\begin{bmatrix}
C_{1} & O & O & O & O \\
O & + O & CONH & O & O \\
O & + O & O & O & O & O
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
C_{1} & O & N=N & O & O & O \\
O & N=N & O & O & O
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
O & + N & O & O & O & O & O \\
O & + O & O & O & O & O
\end{bmatrix}$$

との鉄備塩化合物をジメチルホルムアミド代部 解させると黒色(最大吸収放長 4 4 5 pm)を呈した。

トナーの製造:

この鉄着塩化合物を用いて実施例 1 と同様に処理し、現像剤を待た。

次にコロナ放電(+5000V)により帯電させたセレン感光板上に正の静電層像を形成させ、 このボジ像を紙に転写させて加熱定着することに よってかぶりのない鮮明でしかもハーフトーンの 明確な画像が移られ、また連続複写(ランエング 9万枚目でもトナーの現像等性にほとんど変化な く初期画像と同じ自行な複写物を積た。またトナ

特開昭61-155464(9)

- の 帝 電 全 を プローオ フ 法 で 測定 し た と と ろ 、 初 別 帯 電 - 2 1.3 με/9 で あ り 、 ラ ン ニン グ 1 0 万 枚 目 に か け る ト ナ - の 帝 電 量 は - 2 1.0 με/9 で 初 別 値 と ほ と ん ど 巻 が な く 、 さ ら に 帝 電 分 布 に つ い て は - 2 1.0 ~ - 2 1.4 με/9 で ほ と 均 - で あ り 、 い ず れ も ト ナ - と し て 極 め て 優 れ て い た 。

要 施例 1 6 の鉄 領域化合物 のかわりに、 下配に示す金属 維塩化合物を使用することによっても異 施例 1 6 と同様に係めて使れたトナーを得ること ができた。

哭 第 例 1 7

萨許出屬人 保土谷化学工業株式会社